

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-269657

(43)Date of publication of application : 05.10.1999

(51)Int.CI.

C23C 18/12
 B05D 7/24
 C03C 17/30
 H01L 21/316
 // C08J 7/06

(21)Application number : 10-342439

(71)Applicant : NIPPON SHEET GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 02.12.1998

(72)Inventor : KAMIYA KAZUTAKA
 TERANISHI TOYOSHI
 DOSHITA KAZUHIRO
 SUNADA TAKASHI
 KOBAYASHI HIROAKI
 YAMAMOTO HIROAKI
 OGAWA NAGAFUMI

(30)Priority

Priority number : 09334160 Priority date : 04.12.1997 Priority country : JP

(54) PROCESS FOR PRODUCING SILICA BASED FILM COATED ARTICLE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a process for producing excellent silica based film coated articles without requiring firing and pretreating and a process for rapidly and safely producing the functional film coated articles having excellent durability with the silica based film described above as a ground surface film.

SOLUTION: The articles coated with the silica based film are produced by applying a coating liquid which is prep'd. by dissolving an acid and silicon aloxide in an alcohol and contains 0.010 to 3 wt.%, in terms of silica, at least either one of the silicon aloxide and its hydrolyzate (inclusive of its partial hydrolyzate), 0.0010 to 1.0N acid and 0 to 10 wt.% water on a base material. The Organosilane having a hydrolyzable group and a functional functioning group or its hydrolyzate (inclusive of its partial hydrolyzate) is applied on this silica based film as a ground surface film, by which the functional film coated articles are produced.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.08.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
 examiner's decision of rejection or application
 converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3427755

[Date of registration] 16.05.2003

[Number of appeal against examiner's decision of
 rejection][Date of requesting appeal against examiner's
 decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-269657

(43)公開日 平成11年(1999)10月5日

(51)Int.Cl.⁶
C 23 C 18/12
B 05 D 7/24
C 03 C 17/30
H 01 L 21/316
// C 08 J 7/06

識別記号
3 0 2

F I
C 23 C 18/12
B 05 D 7/24
C 03 C 17/30
H 01 L 21/316
C 08 J 7/06

3 0 2 Y
A
G
Z

審査請求 未請求 請求項の数28 O L (全 15 頁)

(21)出願番号 特願平10-342439

(22)出願日 平成10年(1998)12月2日

(31)優先権主張番号 特願平9-334160

(32)優先日 平9(1997)12月4日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000004008

日本板硝子株式会社

大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号

(72)発明者 神谷 和孝

大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本
板硝子株式会社内

(72)発明者 寺西 豊幸

大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本
板硝子株式会社内

(72)発明者 堂下 和宏

大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本
板硝子株式会社内

(74)代理人 弁理士 大野 精市

最終頁に統く

(54)【発明の名称】シリカ系膜被覆物品を製造する方法

(57)【要約】

【課題】焼成や前処理を必要とせずに、優れたシリカ系膜被覆物品の製造する方法、および前記シリカ系膜を下地膜とし、耐久性に優れた機能性膜被覆物品を、短時間にかつ安全に製造する方法を提供する。

【解決手段】酸およびシリコンアルコキシドをアルコールに溶解してなり、シリコンアルコキシドおよびその加水分解物（部分加水分解物を含む）の少なくともいずれか一つがシリカ換算で0.010～3重量%、酸0.0010～1.0規定、および水0～10重量%を含有するコーティング液を基材に塗布してシリカ系膜を被覆した物品を製造する。また、このシリカ系膜を下地膜として、その上に加水分解可能な基と機能性官能基を有するオルガノシランまたはその加水分解物（部分加水分解物を含む）を塗布して、機能性膜被覆物品を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリコンアルコキシドおよび酸を含むアルコール溶液からなるコーティング液を基材に塗布する*

(A) シリコンアルコキシドおよびその加水分解物(部分加水分解物を含む)の少なくともいずれか1つ

0.010~3重量%(シリカ換算)、

(B) 酸

0.0010~1.0規定、および

(C) 水

0~10重量%、

を含有することを特徴とするシリカ系膜被覆物品を製造する方法。

【請求項2】 前記コーティング液は、(A)シリカ換算による、シリコンアルコキシドおよびその加水分解物(部分加水分解物を含む)の少なくともいずれか1つ、および(B)酸を、「(B)成分(規定)/(A)成分(重量%)」が0.010以上になるように含有する請※

(A) シリコンアルコキシドおよびその加水分解物(部分加水分解物を含む)の少なくともいずれか1つ

0.010~0.6重量%(シリカ換算)、

(B) 酸

0.010~1.0規定、および

(C) 水

0~2重量%、

を含有する請求項1~3のいずれか1項に記載のシリカ系膜被覆物品を製造する方法。

【請求項5】 前記コーティング液は、水分含有量の0.3倍以上の濃度を有する酸、およびシリコンアルコキシドをアルコールに溶解してある請求項1~4のいずれか1項に記載のシリカ系膜被覆物品を製造する方法。

【請求項6】 前記(A)成分のシリコンアルコキシドが、テトラメトキシシランまたはテトラエトキシシランであり、前記(B)成分が塩酸である請求項1~5のいずれか1項に記載のシリカ系膜被覆物品を製造する方法。

【請求項7】 前記(A)成分の最大30重量%が、酸化物換算で、 β -ジケトン、酢酸、トリフルオロ酢酸またはエタノールアミンを配位子とするシリコン以外の金属のアルコキシドのキレート化物によって置換された請求項1~6のいずれか1項に記載のシリカ系膜被覆物品を製造する方法。

【請求項8】 前記配位子の β -ジケトンが、アセチルアセトンである請求項7に記載のシリカ系膜被覆物品を製造する方法。

【請求項9】 前記金属アルコキシドが、アルミニウムまたはジルコニウムのアルコキシドである請求項7または8に記載のシリカ系膜被覆物品を製造する方法。

【請求項10】 前記コーティング液は0~3のpHを有する請求項1~9のいずれか1項に記載のシリカ系膜被覆物品を製造する方法。

【請求項11】 前記基材に塗布した前記コーティング液の膜を常温または150℃以下の温度で乾燥する請求項1~10のいずれか1項に記載のシリカ系膜被覆物品の製造方法。

*シリカ系膜被覆物品を製造する方法において、前記コーティング液は、

(A) シリコンアルコキシドおよびその加水分解物(部分加水分解物を含む)の少なくともいずれか1つ

0.010~3重量%(シリカ換算)、

(B) 酸

0.0010~1.0規定、および

(C) 水

0~10重量%、

※請求項1に記載のシリカ系膜被覆物品を製造する方法。

10 【請求項3】 前記コーティング液は、前記(B)酸および(C)水を、[(B)成分(規定)×(C)成分(重量%)]が0.020以上になるように含有する請求項1または2項に記載のシリカ系膜被覆物品を製造する方法。

【請求項4】 前記コーティング液は、

0.010~0.6重量%(シリカ換算)、

(B) 酸

0.010~1.0規定、および

(C) 水

0~2重量%、

【請求項12】 前記コーティング液を、前記塗布した膜が5~300nmの乾燥後厚みになるように、前記基材表面に塗布する請求項11に記載のシリカ系膜被覆物品の製造方法。

【請求項13】 前記基材は、透明なガラス板である請求項1~1.2のいずれかに記載のシリカ系膜被覆物品の製造方法。

【請求項14】 請求項1~13のいずれか1項に記載の方法によって得られる20~40度の静的水滴接触角を有するシリカ系膜被覆物品。

【請求項15】 請求項1~13のいずれか1項に記載の方法によって得られる表面の算術平均粗さ(Ra)=0.10nm以上、0.5nm以下でかつ十点平均粗さ(Rz)=1.0nm以上、5.0nm以下のシリカ系膜被覆物品。

【請求項16】 基材と、その基材表面にゾルゲル法により被覆された、酸化ケイ素を主成分とするシリカ系被膜からなり、その被膜の表面が算術平均粗さ(Ra)=0.10nm以上、0.5nm以下でかつ十点平均粗さ(Rz)=1.0nm以上、5.0nm以下の粗さを有するシリカ系膜被覆物品。

【請求項17】 請求項1~13のいずれか1項に記載の方法によって得られるシリカ系膜被覆物品の表面に、更に機能性膜用組成物を塗布する機能性膜被覆物品を製造する方法。

【請求項18】 前記機能性膜用組成物は、加水分解可能な官能基および機能性官能基を有するオルガノシランならびにその加水分解物(部分加水分解物を含む)の少なくともいずれか1つを含む請求項17記載の機能性膜被覆物品を製造する方法。

【請求項19】 前記加水分解可能な官能基はアルコキシル基である請求項18に記載の機能性膜被覆物品を製造する方法。

【請求項20】 前記機能性膜用組成物は、撥水膜形成用組成物である請求項17記載の機能性膜被覆物品を製造する方法。

【請求項21】 前記撥水膜形成用組成物は、アルコキシル基およびフルオロアルキル基を分子内に含むオルガノシランならびにその加水分解物（部分加水分解物を含む）の少なくともいずれか1つを含む請求項20記載の機能性膜被覆物品を製造する方法。

【請求項22】 前記機能性膜用組成物は、撥水および低摩擦抵抗膜形成用組成物である請求項17記載の機能性膜被覆物品を製造する方法。

【請求項23】 前記撥水および低摩擦抵抗膜形成用組成物は、アルコキシル基およびアルキル基を分子内に含むオルガノシランならびにその加水分解物（部分加水分解物を含む）の少なくともいずれか1つを含む請求項2記載の機能性膜被覆物品を製造する方法。

(A) シリコンアルコキシドおよびその加水分解物（部分加水分解物を含む）の少なくともいずれか1つ

0.010～3重量%（シリカ換算）、

(B) 酸 0.0010～1.0規定、および

(C) 水 0～10重量%、

(D) アルコール 残部

からなるシリカ系膜被覆用液組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はガラス、セラミックス、プラスチックスあるいは金属等の基材表面にシリカ系膜を被覆した物品を製造する方法、シリカ系膜被覆物品、シリカ系膜被覆用液組成物、そのシリカ系膜の上に機能性膜を被覆した物品を製造する方法、および機能性膜被覆物品に関する。

【0002】

【従来の技術】 ガラスその他の基材の表面に機能性皮膜を設ける際に、基材と機能性皮膜との結合強度を向上させること、および基材がアルカリ成分を含む場合にアルカリ成分の拡散を防止し、機能性皮膜の耐久性能を高めることを目的として、基材と機能性膜との間にシリカその他の酸化物下地膜が設ける種々の技術が知られている。

【0003】 この酸化物下地膜を設ける方法としては、ゾルゲル法（特公平4-20781号、特開平2-311332号）、クロロシランを非水系溶媒に溶かした溶液を塗布する方法（特開平5-86353号、日本特許第2525536号（特開平5-238781号））、CVD法、蒸着法等が知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 これら的方法にあって

* 【請求項24】 前記機能性膜用組成物は、水滴の転がり性に優れ、かつ、防汚性を有する膜形成用組成物である請求項17記載の機能性膜被覆物品を製造する方法。

【請求項25】 前記水滴の転がり性に優れ、かつ、防汚性を有する膜形成用組成物は、アルコキシル基およびポリアルキレンオキシド基を分子内に含むオルガノシランならびにその加水分解物（部分加水分解物を含む）の少なくともいずれか1つを含む請求項24記載の機能性膜被覆物品を製造する方法。

10 【請求項26】 請求項17～25のいずれか1項に記載の方法によって得られる機能性膜被覆物品。

【請求項27】 請求項17～25のいずれか1項に記載の方法によって得られる機能性膜被覆物品であって、その被膜の表面が算術平均粗さ（Ra）=0.10nm以上、0.5nm以下でかつ十点平均粗さ（Rz）=1.0nm以上、5.0nm以下の粗さを有する機能性膜被覆物品。

【請求項28】

*

(A) シリコンアルコキシドおよびその加水分解物（部分加水分解物を含む）の

30 は、機能性皮膜との結合強度を向上させるため下地膜の表面に水酸基を増やすことが主眼となっている。しかし、下地膜表面の水酸基は空気中に含まれる水を吸着し易く、いったん水が吸着するとそれを容易に取り除くことが困難で、機能性膜を塗布する際に100～200℃程度の加熱を行うか（前記特公平4-20781号、前記特開平2-311332号、前記特開平5-238781号）、あるいは、加熱が必要でない場合にも長時間の処理（上記特開平5-86353号）が必要であった。

【0005】 また、酸化物下地膜を形成する方法（前記特開平2-311332号、前記日本特許第2525536号）においては、常温で塗布するのみでは下地膜自身の強度が低く、この強度を高めるために、塗布後に5

40 00～600℃程度での焼成が不可欠であった。さらに、基材がアルカリを含む場合には、焼成中でのアルカリの拡散を防止するためには、100nm以上の厚みの酸化物下地膜を形成することが必要である。しかし、下地膜の厚みが大きくなると、膜厚が不均一となりやすく、反射ムラ等の外観不良が発生し易くなり、また、製造コストが高くなるなどの問題があった。

【0006】 また、テトラクロロシランをパーフロオロカーボン、塩化メチレン、炭化水素のような非水系溶媒に溶かした溶液を塗布する方法（前記日本特許第2525536号）では、常温でシリカ下地膜が得られるもの

の、耐擦傷性が低い。クロロシリル基は極めて反応性が高く、塗布液の調合、保存を水を含まない環境でおこなう必要があり、製造コストの面から好ましくない。

【0007】本発明は上記の従来技術の問題点を解決して、焼成等の製造コストの上昇につながる処理を必要とせずに、下地膜として優れたシリカ系膜被覆物品および耐久性に優れる機能性膜被覆物品を、短時間にかつ容易に製造する方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明においては、低濃度のシリコンアルコキシド*

(A) シリコンアルコキシドおよびその加水分解物（部分加水分解物を含む）の少なくともいずれか1つ

0.010～3重量%（シリカ換算）、

(B) 酸 0.010～1.0規定、および

(C) 水 0～10重量%

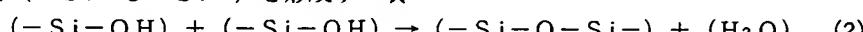
を含有することを特徴とするシリカ系膜被覆物品を製造する方法である。なお、(A) 成分がシリコンアルコキシドおよびその加水分解物（部分加水分解物を含む）の両者を含む場合は(A) 成分の重量%はその合計値である。

【0010】本発明において、上記コーティング液に用いるシリコンアルコキシドは特に限定するものではないが、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブロキシシラン等を挙げることができるが、比較的分子量の小さいシリコンアルコキシド、例えば炭素数が3以下のアルコキシル基を有するテトラアルコキシシランが、緻密な膜となり易いので好ましく用いられる。またこれらテトラアルコキシシランの重合体であって、平均重合度が5以下のものも好ましく用いられる。

【0011】上記コーティング液に用いる酸触媒の種類としては、常温の乾燥で揮発して膜中に残らないという観点から、塩酸、弗酸、硝酸、酢酸、ギ酸、トリフルオロ酢酸等の揮発性の酸が好ましく、なかでも、高い揮発※



【0014】また、加水分解反応したシラノール基(-Si-OH)同士が、式(2)に示すように脱水縮合反応してシロキサン結合(-Si-O-Si-)を形成す ★



【0015】シリコンアルコキシド、酸、および水を含むアルコール溶液からなるコーティング液中で、上記式(1)のように、シリコンアルコキシドのアルコキシ基が加水分解反応するかどうか、また、加水分解反応したシラノール基(-Si-OH)同士が、上記コーティング液中で上記式(2)に示すような脱水縮合反応をするかどうかは、溶液の酸濃度、シリコンアルコキシドまたはその加水分解物の濃度、水分量によって大きく左右される。シリコンアルコキシドの濃度および水分量が低いほど上記式(1)の反応が起こり難く、結果的に上記式

*と高濃度の揮発性の酸からなるアルコール溶液を基材に塗布し、常温で乾燥することにより、強固でしかも表面にアルコキシル基を有するシリカ系膜を基材表面に被覆し、さらに、このシリカ系膜の上に加水分解可能な基と機能性官能基を有するオルガノシランを塗布することにより、機能性膜を基材に強固に結合せしめた。

【0009】すなわち本発明は、シリコンアルコキシドおよび酸を含むアルコール溶液からなるコーティング液を基材に塗布するシリカ系膜被覆物品を製造する方法において、前記コーティング液は、

10

0

※性を有し、しかも取り扱いが比較的容易な塩酸が特に好ましい。

【0012】また上記コーティング液に用いるアルコール溶媒についても特に限定するものではないが、例えば、メタノール、エタノール、1-ブロパノール、2-ブロパノール、ブチルアルコール、アミルアルコール等を挙げることができるが、それらの中で、メタノール、エタノール、1-ブロパノール、2-ブロパノールのような炭素数が3以下の鎖式飽和1価アルコールが、常温における蒸発速度が大きいので好ましく用いられる。

【0013】シリコンアルコキシド、酸、および水（酸を溶解するためのもの、溶媒中の不純物、雰囲気の湿度から入るもの等）を含むアルコール溶液からなるコーティング液内部で、その調合中、貯蔵中および塗布後において、酸を触媒として、シリコンアルコキシドと水との間で、式(1)に示す加水分解反応が行われる。また式中、Rはアルキル基である。

【化1】

★る。

【化2】

(2) の反応も起こり難くなる、また、溶液の酸濃度がpHで0～3の範囲にあるときは上記式(1)の反応は速やかに起こるが、上記式(2)の反応が起こり難い。

【0016】本発明において、コーティング液中のシリコンアルコキシドは、塗布前においては、上記脱水縮合反応を抑制して、極力低重合度のまま保持し、このコーティング液を基材表面に塗布、乾燥する時に、急激に上記式(1)、式(2)の反応を起こしてシロキサン結合を形成させるため、常温で緻密な被膜を形成することを可能にした。従来技術のように溶液中でシリコンアルコ

50

キシドを加水分解、縮重合反応させた場合、溶液を基材表面に塗布、乾燥する時に重合体同士の結合となるために、空隙が生じやすくなり、緻密な被膜にならず、緻密な被膜にするために焼成硬化が必要であった。従って、本発明において、コーティング液中のシリコンアルコキシドおよびその加水分解物（部分加水分解物を含む）は、単量体または20量体未満の重合体であることが好ましい。しかし、単量体、および20量体未満の重合体の合計がシリコンアルコキシドおよびその加水分解物（部分加水分解物を含む）全体に対して80重量%以上を占める場合には、20量体以上の重合体が含まれていても差し支えない。

【0017】本発明において、上記コーティング液中の酸触媒の濃度を0.0010～1.0規定に保つことにより、コーティング液のpHが0～3となり、特にpHが約2のときに、上記式（1）の残りのアルコキシル基の加水分解反応、および上記式（2）の脱水縮合反応が塗布前のコーティング液中で起こりにくくなり、コーティング液が塗布された直後に急激にこれらの反応が進行する。コーティング液中の酸の好ましい濃度は0.01～1.0規定である。

【0018】触媒として添加する酸は、水分含有量の0.3倍以上の高い濃度を有することが、上記コーティング液中の酸の濃度を維持するために好ましい。すなわち、水溶液の状態の酸を使用するときは、23.1%以上の濃度を有する高濃度の酸、例えば約6.3規定以上の塩酸水溶液であることが好ましい。またエタノールに溶解した状態の酸を触媒として添加するときには、このエタノール溶液が例えば0.5重量%の水分を含有しているとすれば、エタノール溶液中の酸の濃度は0.15重量%（0.5重量%の0.3倍）以上、例えば塩酸では0.04規定以上、であることが好ましい。

【0019】また、コーティング液中のシリコンアルコキシドおよびその加水分解物（部分加水分解物を含む）の合計の濃度は、できるだけ低い方が、上記コーティング液のpHと相俟って、上記式（1）の残りのアルコキシル基の加水分解反応、および式（2）の脱水縮合反応が塗布前のコーティング液中で起こりにくくなるので好ましい。しかしこの濃度があまり低すぎるとシリカ膜の厚みが小さくなり過ぎて、例えば膜厚が5nm未満になって、均一に基材を覆うことが困難となり、基材がアルカリ成分を含む場合にアルカリ成分の拡散を防止する能力が低下して、耐久性能が劣る傾向があり、またその上に機能性膜を被覆する場合、機能性膜を強固にシリカ膜に結合することができなくなる。またシリコンアルコキシドおよびその加水分解物（部分加水分解物を含む）の合計濃度が3重量%を超えると、得られるシリカ膜の厚みが300nmを超えて、膜に傷がつき易く強固な膜とならない。従ってコーティング液中のシリコンアルコキシドおよびその加水分解物（部分加水分解物を含む）の合

計濃度（20量体未満の重合体も含む）の範囲は、シリカに換算して0.010～3重量%であり、好ましい範囲は、0.010～0.6重量%である。

【0020】また、コーティング液中のシリコンアルコキシドおよびその加水分解物（部分加水分解物を含む）の濃度が比較的に高く保たれる場合には、コーティング液中の酸触媒の濃度も比較的に高く保つことが好ましい。具体的には、コーティング液は、（A）シリカ換算による、シリコンアルコキシドおよびその加水分解物

10 (部分加水分解物を含む) および（B）酸を、「（B）成分（規定）／（A）成分（重量%）」が0.010以上になるように含有することが好ましく、0.03以上になるように含有することが更に好ましい。

【0021】コーティング液中に多量の水が存在すると、液中でシリコンアルコキシドの加水分解反応が促進され、かつ脱水縮合反応が起こりやすくなり、またコーティング液塗布後の乾燥の際に膜厚のムラが生じ易くなるので、コーティング溶液中の水の濃度はできるだけ小さい方が好ましい。従って、コーティング液中の水の濃度は0～10重量%であり、0～2重量%であることが好ましい。

【0022】このようにコーティング溶液中の水の濃度を維持することにより、上記のコーティング液のpH維持およびコーティング液中のシリコンアルコキシドおよびその加水分解物（部分加水分解物を含む）の合計濃度維持と相俟って、上記式（1）の残りのアルコキシル基の加水分解反応、および式（2）の脱水縮合反応が塗布前のコーティング液中で起こりにくくなるので好ましい。コーティング液中の水の濃度がゼロであっても、基材に塗布された後の塗布膜には空気中の水分が吸収されるので加水分解反応が阻害されることはない。しかし、通常のアルコール溶媒には元々若干の水が含まれ、また、酸は水溶液の形で添加することが多いので、コーティング液中の水の濃度は通常は0.1重量%以上となる。

【0023】また、コーティング液中の酸触媒の濃度が比較的に低く保たれる場合には、コーティング液中の水の含有量を比較的に高く保つことが好ましく、またコーティング液中の水の含有量が比較的に低く保たれる場合には、コーティング液中の酸触媒の濃度を比較的に高く保つことが好ましい。具体的には、コーティング液は、（B）酸および（C）水を、「（B）成分（規定）×（C）成分（重量%）」が0.0020以上になるように含有することが好ましい。例えば、コーティング液中の酸触媒の濃度が0.003規定未満で水の濃度がゼロまたはあまり低い場合には、塗布膜への空気中からの水分吸収だけでは加水分解反応が不十分となりやすい。従って酸触媒の濃度が例えば0.0010規定のコーティング液中には水が約2.0重量%以上含有されていることが好ましい。

【0024】シリコンアルコキシドおよび酸を上記の割合でアルコール溶媒に溶解した溶液を搅拌すると、溶液中では、上記式(1)の反応により主としてシリコンアルコキシドが加水分解物を形成し、かつ、前記式(2)の反応によりその加水分解物の一部が脱水縮合反応する。このようにしてコーティング液が調製され、このコーティング液中には、シリコンアルコキシドが単量体(加水分解物を含む)または20量体未満の重合体の形で存在する。

【0025】上記コーティング液が基材に塗布されると、塗布されて膜状となった液の比表面積が増大するので、膜中のアルコール溶媒が急速に蒸発して、シリコンアルコキシドおよびその加水分解物(部分加水分解物を含む)の合計の塗膜中濃度が急に高くなり、それまで抑制されていた加水分解反応および脱水縮合反応(上記20量体未満の重合体の更なる縮合反応を含む)が急激に起こってシロキサン結合(…Si—O—Si…)が塗膜内で多数生成され、その結果、基材表面と膜との間の結合が強固な、膜厚が5~300nmのシリカを主成分とする緻密性の高い膜が形成される。このように、本発明においては、成膜時の反応性が高く、室温で反応して、非常に緻密な膜が形成され、その後の焼成は必要ではない。

【0026】従来のように塗布前のコーティング液中に、すでに脱水縮合反応によるシロキサン結合が多数存在して、20以上の重合度の重合体が含有され場合には、得られたシリカ膜中にシロキサン結合は存在するが、基材表面とシリカ膜とをつなぐシロキサン結合はそれほど多く生成されないので、基材表面とシリカ膜との間の結合はそれほど強固ではない。そしてこの結合を強固にするために、従来は、更に高温度の焼成を必要とする。

【0027】さらに、本発明によれば、前記コーティング液中でまだ完全には加水分解していなかったシリコンアルコキシド部分加水分解物の加水分解反応および脱水縮合反応が塗布膜中で同時に進行するので、形成されたシリカ膜表面にはアルコキシル基が加水分解されずに残っており、後述のように、このシリカ膜を下地膜としてその上に機能性膜を被覆するときに、機能性膜の付着性を向上させることができる。従来のゾルゲル法で緻密なシリカ膜を形成するには、脱水縮合したシリカ膜を通常500~600°Cで加熱する必要がある。

【0028】本発明では、上記コーティング液を塗布した後に、常温で、または150°C以下の温度で、30秒間~5分間、自然乾燥または強制乾燥するだけで緻密なシリカ膜が形成される。もし上記塗布膜を150°C以上の温度で加熱すれば、シリカ膜はそれ以上緻密にはならないだけでなく、シリカ膜の上に被覆させる機能性膜の付着性を向上させることができなくなる。

【0029】上記のシリカ膜表面にアルコキシル基が残

存しているかどうかは、シリカ膜表面の静的水滴接触角を測定することによって知ることができる。後に実施例で示すように本発明によるシリカ膜表面の静的水滴接触角は20~40度である。これに対して例えば従来のゾルゲル法でシリカ膜を形成し、膜の緻密化のために500~600°Cで焼成した場合には、静的水滴接触角の値は数度以下となる。このように静的水滴接触角が低くなるのは、焼成前のシリカ膜表面にはアルコキシル基が残っているものの、上記焼成によりアルコキシル基が分解されてシリカ膜表面の水酸基が増えて親水化することによるものと考えられる。

【0030】表面に水酸基を有するシリカ膜を下地膜として、その上にオルガノシランを含む機能性膜用液を塗布しても、通常の環境では、オルガノシランを塗布する前に、シリカ下地膜表面の水酸基に空気中の水分が結合して、水が下地膜表面に吸着してしまっているために、常温でシリカ下地膜とオルガノシランの間の化学結合を形成することが困難となるのである。

【0031】本発明においては、シリカ膜表面にはアルコキシル基が多く残っており、水酸基は少ないので、空気中の水分が下地膜表面に吸着することが防止されると考えられる。従って、このシリカ下地膜にオルガノシランを含む機能性膜用液を塗布した場合には、シリカ下地膜のアルコキシル基とオルガノシランのシラノール基(水酸基または加水分解した官能基)との反応により、常温でシリカ下地膜とオルガノシランの間の化学結合を形成することができ、機能性膜をシリカ下地膜に強固に付着させることができる。

【0032】酸化物系の下地、ガラスやセラミックス、または、親水処理された金属やプラスチックスの基材の表面に関しても、そのままで上記と同様に、塗布したオルガノシランの間の化学結合を形成することが困難であるが、本発明によってアルコキシル基が残存するシリカ下地膜をこれらの基材表面に形成させることにより、機能性膜を基材に強固に付着させることができる。このシリカ下地膜は高温に加熱されると、残存していたアルコキシル基が消失し、それに代わって水酸基が形成されるので、その上に被覆させる機能性膜を強固に付着させようとするときには、シリカ下地膜を予め150°Cを越える温度で加熱すべきではない。

【0033】また、本発明で成膜されたシリカ膜はその表面の平滑性が非常に優れている。従って、このシリカ膜の下地の上に機能性オルガノシランを塗布することによって得られる機能性膜も、その表面の平滑性が非常に優れている。すなわち、シリカ膜および機能性膜の表面は算術平均粗さ(R_a)=0.5nm以下、特に0.10~0.5nm、でかつ十点平均粗さ(R_z)=5.0nm以下、特に1.0~5.0nm、の粗さを有する。この表面粗さ R_a および R_z は、原子間力顕微鏡(AFM) (セイコー電子工業(株)製、走査型プローブ顕微

鏡「S P I 3 7 0 0」、カンチレバー；シリコン製「S I - D F 2 0」）を用いて、二次元で定義される J I S B 0 6 0 1 を三次元に拡張した方法で測定することができる。この場合、試料の測定面積は $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ の正方形であり、測定点数 512×256 点、スキャン速度 1.02Hz 、DFM（サイクリックコンタクトモード）にて表面形状を測定し、ローパスフィルターによる補正と、測定データのレベリング補正（最小二乗近似によって曲面を求めてフィッティングし、データの傾きを補正し、更にZ軸方向の歪みを除去する）を行い、表面粗さ R_a および R_z 値を算出した。

【0034】本発明によるシリカ系膜の上に被覆した機能性膜が優れた撥水性、優れた低摩擦抵抗性、優れた水滴の転がり性、優れた防汚性、および優れた耐久性を示す理由の一つは、平滑性の優れたシリカ膜の上に被覆した機能性膜表面の優れた平滑性によると推定される。そしてこのシリカ膜の優れた平滑性が得られる理由は次のように推測される。すなわち、塗布前のコーティング液中で、シリコンアルコキシドが単量体（加水分解物を含む）または20量体未満の重合体の形で溶媒中に均一に溶解しており、しかも塗布された後には高濃度の酸触媒の存在およびシリコンアルコキシド（加水分解物を含む）の濃度の急速上昇の効果で、室温で緻密なシリカ膜を形成させるために優れた平滑性が得られると推測される。

【0035】それに対して、本発明において用いるシリコンアルコキシドに代えて、例えば、テトラクロロシリランのようなクロロシリル基含有化合物を非水系溶媒に溶解した液を塗布した場合は、クロロシリル基含有化合物の反応性が非常に高いために、反応が不均一となり、得られた膜の表面粗さは、例えば、算術平均粗さ（ R_a ） = 7.9nm 、十点平均粗さ（ R_z ） = 29.8nm であり、本発明に比して膜の平滑性が劣っている。

【0036】以上は、シリカ単体からなる膜の被覆物品について説明したが、シリカを主成分とする膜の被覆物品にも適用することができる。すなわち膜成分として、アルミニウム、ジルコニウム、チタニウム、セリウム等のシリコン以外の酸化物を添加し、酸化物換算で上記シリカの最大30重量%まで、通常は1～30重量%を置換してシリカ系の多成分酸化物膜とすることによって、さらに耐久性を向上させることができる。なかでも、アルミニウム、ジルコニウムは、下地膜自体を強固にし、さらに機能性皮膜との結合を強固にするので好ましい。シリコン以外の酸化物の添加量は1重量%より少ないと添加効果が得られず、また、30重量%より多いと膜の緻密性が損なわれ強固な膜とならない。

【0037】これらの酸化物の添加は、これらの金属のアルコキシドを、 β -ジケトン、酢酸、トリフルオロ酢酸、エタノールアミン等で化学修飾したキレート化物の形で添加することが好ましい。特に、 β -ジケトンの一

種であるアセチルアセトンで化学修飾して添加すると、溶液の安定性が優れ、また、比較的強固な膜となるので好ましい。

【0038】本発明に係るシリカ系膜被覆物品の製造は、上記のアルコール溶液からなるコーティング液を、常温常圧下で、ガラス、セラミックス、プラスチックスあるいは金属等の基材表面に塗布し、常温常圧下で、または 150°C 以下の温度で、30秒間～5分間、自然乾燥または強制乾燥することによりおこなわれる。

10 【0039】ガラス、セラミックス、金属のような基材表面には水酸基のような親水性基が存在するので、上記コーティング液を塗布したときに基材上に塗膜が形成される。しかし、プラスチックス基材の種類によってはその表面に親水性基が少なく、アルコールとの濡れが悪いために、コーティング液が基材表面ではじかれて塗膜が形成され難いことがある。このように表面の親水性基が少ない前記基材の場合には、その表面を、予め酸素を含むプラズマまたはコロナ雰囲気で処理して親水性化したり、あるいは、基材表面を酸素を含む雰囲気中で $200\text{ }^\circ\text{C}$ ～ 300 nm 付近の波長の紫外線を照射して、親水性化処理を行った後に、シリカ系膜被覆処理を行うことが好ましい。

【0040】また、シリカ系膜形成用コーティング液の塗布方法は、特に限定されるものではないが、例えばディップコート、フローコート、スピンドルコート、バーコート、ロールコート、スプレーコート、手塗り法、刷毛塗り法などが挙げられる。

【0041】本発明によれば、ガラス、セラミックス、金属、プラスチックスなどの基材の表面に、高温に加熱することなく、緻密で硬いシリカ系皮膜を形成することができる。また基材からのアルカリを遮断する性能を有し、または基材と機能性膜との結合強度を向上させる下地膜としても有用であり、上記シリカ系膜上に、例えば加水分解可能な基および機能性官能基、を有するオルガノシランまたはその加水分解物（部分加水分解物を含む）を塗布したり、その他の被覆をおこなうことによって、撥水、撥油、防疊、防汚、低摩擦抵抗、反射防止その他の光学膜、導電膜、半導体膜、保護膜等の機能性膜を形成することができる。

40 【0042】上記オルガノシランの加水分解可能な基は、特に限定されるものではないが、ハロゲン、ハイドロジェン、アルコキシル、アシロキシ、イソシアネート等が挙げられる。特に、アルコキシル基は、反応が極端に激しくなく、保存等の取り扱いが比較的容易であるので好ましい。

【0043】例えば、撥水、撥油の機能性膜の被覆方法としては、特に限定されないが、撥水性官能基としてのフロオロアルキル基、および加水分解可能な基を含有するオルガノシランを用いて処理する方法が好ましい。

【0044】フロオロアルキル基を含有するオルガノシ

13

ランとしては、 $CF_3(CF_2)_{11}(CH_2)_{2Si}SiCl_3$ 、 $CF_3(CF_2)_{10}(CH_2)_{2Si}(Cl)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_9(CH_2)_{2Si}Cl_3$ 、 $CF_3(CF_2)_8(CH_2)_{2Si}Cl_3$ 、 $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_{2Si}Cl_3$ 、 $CF_3(CF_2)_6(CH_2)_{2Si}Cl_3$ 、 $CF_3(CF_2)_5(CH_2)_{2Si}Cl_3$ 、 $CF_3(CF_2)_4(CH_2)_{2Si}Cl_3$ 、 $CF_3(CF_2)_3(CH_2)_{2Si}Cl_3$ 、 $CF_3(CF_2)_2(CH_2)_{2Si}Cl_3$ 、 $CF_3CF_2(CH_2)_{2Si}Cl_3$ 、 $CF_3(CH_2)_{2Si}Cl_3$ のようなパーフロオロアルキル基含有トリクロロシラン； $CF_3(CF_2)_{11}(CH_2)_{2Si}(OCH_3)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_{10}(CH_2)_{2Si}(OCH_3)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_9(CH_2)_{2Si}(OCH_3)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_8(CH_2)_{2Si}(OCH_3)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_{2Si}(OCH_3)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_6(CH_2)_{2Si}(OCH_3)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_5(CH_2)_{2Si}(OCH_3)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_4(CH_2)_{2Si}(OCH_3)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_3(CH_2)_{2Si}(OCH_3)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_2(CH_2)_{2Si}(OCH_3)_3$ 、 $CF_3CF_2(CH_2)_{2Si}(OCH_3)_3$ 、 $CF_3(CH_2)_{2Si}(OCH_3)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_{11}(CH_2)_{2Si}(OC_2H_5)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_{10}(CH_2)_{2Si}(OC_2H_5)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_9(CH_2)_{2Si}(OC_2H_5)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_8(CH_2)_{2Si}(OC_2H_5)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_{2Si}(OC_2H_5)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_6(CH_2)_{2Si}(OC_2H_5)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_5(CH_2)_{2Si}(OC_2H_5)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_4(CH_2)_{2Si}(OC_2H_5)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_3(CH_2)_{2Si}(OC_2H_5)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_2(CH_2)_{2Si}(OC_2H_5)_3$ 、 $CF_3CF_2(CH_2)_{2Si}(OC_2H_5)_3$ 、 $CF_3(CH_2)_{2Si}(OC_2H_5)_3$ のようなパーフロオロアルキル基含有トリアルコキシシラン； $CF_3(CF_2)_{11}(CH_2)_{2Si}(OCOCH_3)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_{10}(CH_2)_{2Si}(OCOCH_3)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_9(CH_2)_{2Si}(OCOCH_3)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_8(CH_2)_{2Si}(OCOCH_3)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_{2Si}(OCOCH_3)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_6(CH_2)_{2Si}(OCOCH_3)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_5(CH_2)_{2Si}(OCOCH_3)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_4(CH_2)_{2Si}(OCOCH_3)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_3(CH_2)_{2Si}(OCOCH_3)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_2(CH_2)_{2Si}(OCOCH_3)_3$ 、 $CF_3CF_2(CH_2)_{2Si}(OCOCH_3)_3$ 、 $CF_3(CH_2)_{2Si}(OCOCH_3)_3$ のようなパーフロオロアルキル基含有トリアシロキシシラン； $CF_3(CF_2)_{11}(CH_2)_{2Si}(NCO)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_{10}(CH_2)_{2Si}(NCO)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_9(CH_2)_{2Si}(NCO)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_8(CH_2)_{2Si}(NCO)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_{2Si}(NCO)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_6(CH_2)_{2Si}(NCO)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_5(CH_2)_{2Si}(NCO)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_4(CH_2)_{2Si}(NCO)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_3(CH_2)_{2Si}(NCO)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_2(CH_2)_{2Si}(NCO)_3$ 、 $CF_3CF_2(CH_2)_{2Si}(NCO)_3$ 、 $CF_3(CH_2)_{2Si}(NCO)_3$ のようなパーフロオロアルキル基含有トリアシロキシシラン；

5) 2、 $(CH_3)_3SiOC_2H_5$ のようなアルキル基含有アルコキシラン； $CH_3(CH_2)_{30}Si(OCOC$
 $H_3)_3$ 、 $CH_3(CH_2)_{20}Si(OCOCH_3)_3$ 、 CH_3
 $(CH_2)_{18}Si(OCOCH_3)_3$ 、 $CH_3(CH_2)_{16}S$
 $i(OCOCH_3)_3$ 、 $CH_3(CH_2)_{14}Si(OCOCH$
 $_3)_3$ 、 $CH_3(CH_2)_{12}Si(OCOCH_3)_3$ 、 CH
 $_3(CH_2)_{10}Si(OCOCH_3)_3$ 、 $CH_3(CH_2)_9S$
 $i(OCOCH_3)_3$ 、 $CH_3(CH_2)_8Si(OCOC$
 $H_3)_3$ 、 $CH_3(CH_2)_7Si(OCOCH_3)_3$ 、 CH_3
 $(CH_2)_6Si(OCOCH_3)_3$ 、 $CH_3(CH_2)_5Si$
 $(OCOCH_3)_3$ 、 $CH_3(CH_2)_4Si(OCOC$
 $H_3)_3$ 、 $CH_3(CH_2)_3Si(OCOCH_3)_3$ 、 CH_3
 $(CH_2)_2Si(OCOCH_3)_3$ 、 $CH_3CH_2Si(OC$
 $OCH_3)_3$ 、 $(CH_3CH_2)_2Si(OCOCH_3)_2$ 、
 $(CH_3CH_2)_3SiOCOCH_3$ 、 $CH_3Si(OCOC$
 $H_3)_3$ 、 $(CH_3)_2Si(OCOCH_3)_2$ 、 $(CH_3)_3$
 $SiOCOCH_3$ のようなアルキル基含有アシロキシラン； $CH_3(CH_2)_{30}Si(NCO)_3$ 、 $CH_3(C$
 $H_2)_{20}Si(NCO)_3$ 、 $CH_3(CH_2)_{18}Si(NC$
 $O)_3$ 、 $CH_3(CH_2)_{16}Si(NCO)_3$ 、 $CH_3(CH$
 $_2)_{14}Si(NCO)_3$ 、 $CH_3(CH_2)_{12}Si(NCO)$
 $_3$ 、 $CH_3(CH_2)_{10}Si(NCO)_3$ 、 $CH_3(CH_2)_9$
 $Si(NCO)_3$ 、 $CH_3(CH_2)_8Si(NCO)_3$ 、 C
 $H_3(CH_2)_7Si(NCO)_3$ 、 $CH_3(CH_2)_6Si$
 $(NCO)_3$ 、 $CH_3(CH_2)_5Si(NCO)_3$ 、 CH_3
 $(CH_2)_4Si(NCO)_3$ 、 $CH_3(CH_2)_3Si(NC$
 $O)_3$ 、 $CH_3(CH_2)_2Si(NCO)_3$ 、 CH_3CH_2S
 $i(NCO)_3$ 、 $(CH_3CH_2)_2Si(NCO)_2$ 、 $(C$
 $H_3CH_2)_3SiNCO$ 、 $CH_3Si(NCO)_3$ 、 $(C$
 $H_3)_2Si(NCO)_2$ 、 $(CH_3)_3SiNCO$ のような
アルキル基含有イソシアネートシランを例示することができる。

【0047】さらに、ポリアルキレンオキシド基、および加水分解可能な基を分子内に有するオルガノシランを用いて処理することによって、水滴の転がり始める臨界傾斜角が低く、かつ、汚れが吸着あるいは付着しにくい機能性膜を得ることができる。

【0048】上記ポリアルキレンオキシド基としては、ポリエチレンオキシド基、ポリブロピレンオキシド基などが主に使用される。これらの基を有するオルガノシランとして、例えば、【アルコキシ（ポリアルキレンオキシ）アルキル】トリアルコキシラン、N-（トリエトキシシリルプロピル）-O-ポリエチレンオキシドウレタン、【アルコキシ（ポリアルキレンオキシ）アルキル】トリクロロシラン、N-（トリクロロシリルプロピル）-O-ポリエチレンオキシドウレタンのようなオルガノシランが上げられるが、より具体的には【メトキシ（ポリエチレンオキシ）プロピル】トリメトキシラン、【メトキシ（ポリエチレンオキシ）プロピル】トリエトキシラン、【ブトキシ（ポリブロピレンオキシ）

プロピル】トリメトキシラン等が好ましく用いられる。

【0049】これらのオルガノシランをアルコール溶媒に溶解し、酸触媒を用いて加水分解した溶液を前記シリカ系膜（下地膜）上に塗布することによって、特に熱処理を施すことなく、下地膜表面のアルコキシル基とオルガノシランのシラノール基との脱アルコール反応が起こり、シロキサン結合を介して下地膜とオルガノシランが結合される。また、上記オルガノシランの加水分解性官能基の反応性が高い場合、例えば、上記オルガノシランがクロル基、イソシアネート基、アシロキシ基等を有する場合は、下地膜表面にアルコキシル基とともに存在するシラノールや微量の水と反応することにより、下地膜とオルガノシランの結合が形成されるので、上記オルガノシランを、希釈しないでそのまま塗布したり、またはパーフロオロカーボン、塩化メチレン、炭化水素、シリコーンのような非水系溶媒で希釈しただけの液を塗布してもよい。このようにアルコキシル基が表面に残存するシリカ系膜を下地膜とすることにより、機能性膜を基材に強固に付着させることができる。

【0050】機能性膜の塗布方法としては、シリカ系膜被覆処理の場合と同様に、特に限定されないが、フローコート、ロールコート、スプレーコート、手塗り法、刷毛塗り法などが挙げられる。

【0051】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施例を説明する。

【0052】【実施例1】エタノール（ナカライテスク製）98.6 gに、テトラエトキシラン（信越シリコーン製）0.4 g、濃塩酸（3.5重量%、関東化学製）1 gを攪拌しながら添加し、シリカ膜処理液を得た。この処理液中のテトラエトキシラン（シリカ換算）、塩酸および水の含有量は表1に示す通りである。

【0053】次いで、 $CF_3(CH_2)_7(CH_2)_2Si$
 $(OCH_3)_3$ （ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシラン、東芝シリコーン製）1 gをエタノール98 gに溶解し、更に0.1規定塩酸を1.0 g添加し、1時間攪拌し、撥水処理剤を得た。

【0054】洗浄したソーダ石灰珪酸塩ガラス基板（300×300 mm）上に、湿度30%、室温下で上記シリカ膜処理液をフローコート法にて塗布し、約1分で乾燥し、ガラス基板表面に厚みが約40 nmのシリカ膜を被覆した。このシリカ膜の硬度を鉛筆硬度で測定したところ、「H」の芯の鉛筆で膜を引っ搔いても膜は傷つかなかった。なお、上記シリカ膜処理液は、室温で約10日間そのまま置いた後に使用しても全く同じ結果が得られた。

【0055】この後、このシリカ膜が被覆されたガラス基板表面に、綿布に3 m lの上記撥水処理剤をつけ塗り込んだ後、過剰に付着した撥水処理剤を新しい綿布で拭

き取り、撥水処理ガラスを得た。

【0056】この撥水処理ガラスについて、接触角計(CA-DT、協和界面科学製)を用いて、水滴重量2mgとして初期の静的水滴接触角(以下、単に接触角という)を測定した。得られた膜の平滑性は、原子間力顕微鏡(SPI3700、セイコー電子(株)製)を用いて、サイクリックコンタクトモードにて、表面形状を測定し、表面粗さRa、及びRz値を算出した。摩擦試験として、往復摩耗試験機(新東科学製)に乾布を取り付けて、荷重0.3kg/cm²の条件で撥水膜表面を3000回往復摺動させ、その後に接触角を測定した。また撥水剤塗布前のシリカ膜表面の接触角も、参考のために測定した。なお、清浄なガラス基材そのものの接触角は約数度以下である。これらの測定結果を表2に示す。

【0057】また摩擦試験前の撥水膜表面を肉眼で観察して膜のムラの有無を測定し、表2に、膜ムラのない場合を「OK」、膜ムラが生じた場合を「NG」とそれぞれ表した。表2に示すように、シリカ膜表面の接触角は30度、撥水処理後の初期接触角は108度、摩擦試験後の接触角は95度を示した。シリカ膜の表面粗さは、Ra=0.4nm、Rz=2.9nmであり、撥水処理後の膜表面の粗さは、Ra=0.3nm、Rz=2.8nmであった。またシリカ膜を被覆する前の洗浄済みソーダ石灰珪酸塩ガラス基板の膜表面の粗さは、Ra=0.7nm、Rz=8.0nmであった。

【0058】【実施例2】実施例1でのシリカ膜処理液の調合に用いたテトラエトキシシランをテトラメトキシシラン(東京化成製)に代えた以外は、実施例1と同様にして撥水処理ガラスを得た。シリカ膜処理液の組成を表1に、シリカ膜の厚み、各種接触角、表面粗さ等を表2にそれぞれ示す。表2に示すように、撥水剤塗布前のシリカ膜表面の接触角は31度、撥水処理後の初期接触角は108度、摩擦試験後の接触角は97度を示した。シリカ膜の表面粗さは、Ra=0.3nm、Rz=2.8nmであり、撥水処理後の膜表面の粗さは、Ra=0.3nm、Rz=2.7nmであった。

【0059】【実施例3】シリカ膜処理液の塗布をスプレー法に代えた以外は、実施例1と同様にして撥水処理ガラスを得た。表2に示すように、撥水剤塗布前のシリカ膜表面の接触角は30度、撥水処理後の初期接触角は108度、摩擦試験後の接触角は95度を示した。シリカ膜の表面粗さは、Ra=0.4nm、Rz=3.0nmであり、撥水処理後の膜表面の粗さは、Ra=0.4nm、Rz=2.9nmであった。

【0060】【実施例4】エタノール64.8gに、アセチルアセトン9.8g、アルミニウムトリーサイクロトキシド(関東化学製)25.4gを溶解し、酸化物換算で5重量%のアルミナ原料液を得た。

【0061】上記アルミナ原料液0.12g、テトラエトキシシラン0.33g、濃塩酸1gとエタノール9

5gを混合して、シリカ系膜処理液とした。このシリカ系膜処理液の組成を表1に示す。

【0062】実施例1のシリカ処理液に代えて上記シリカ系膜処理液を使用する以外は、実施例1と同様にして撥水処理ガラスを得て測定を行った。シリカ膜の厚み、各種接触角、表面粗さ等を表2にそれぞれ示す。表2に示すように、撥水剤塗布前のシリカ系膜表面の接触角は31度、撥水処理後の初期接触角は106度、摩擦試験後の接触角は104度を示した。シリカ膜の表面粗さは、Ra=0.4nm、Rz=3.3nmであり、撥水処理後の膜表面の粗さは、Ra=0.4nm、Rz=3.0nmであった。

【0063】【実施例5】エタノール78.6gに、アセチルアセトン4.1g、ジルコニアムーテトラ-*n*-ブロトキシド(関東化学製)17.4gを溶解し、酸化物換算で5重量%のジルコニア原料液を得た。

【0064】上記ジルコニア原料液0.12g、テトラエトキシシラン0.33g、濃塩酸1gとエタノール98.5gを混合してシリカ系膜処理液とした。このシリカ系膜処理液の組成を表1に示す。

【0065】実施例1のシリカ膜処理液に代えて上記シリカ系膜処理液を使用する以外は、実施例1と同様にして撥水処理ガラスを得て測定を行った。シリカ系膜の厚み、各種接触角、表面粗さ等を表2にそれぞれ示す。表2に示すように、撥水剤塗布前のシリカ系膜表面の接触角は29度、撥水処理後の初期接触角は107度、摩擦試験後の接触角は103度を示した。シリカ膜の表面粗さは、Ra=0.4nm、Rz=3.4nmであり、撥水処理後の膜表面の粗さは、Ra=0.4nm、Rz=3.2nmであった。

【0066】【実施例6～9】エタノール(ナカライトスク製)、テトラエトキシシラン(信越シリコーン製)および濃塩酸(35重量%、関東化学製)を表3に示す割合で調合してシリカ膜処理液を得た。このシリカ膜処理液の組成を表1に示す。

【0067】実施例1のシリカ膜処理液に代えて上記シリカ膜処理液を使用する以外は、実施例1と同様にして撥水処理ガラスを得て測定を行った。シリカ膜の厚み、各種接触角、表面粗さ等を表2にそれぞれ示す。

【0068】【実施例10～13】実施例1での撥水処理液の調合に用いたCF₃(CF₂)₇(CH₂)₂Si(OCH₃)₃(ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、東芝シリコーン(株)製)に代えて、実施例10ではCF₃(CF₂)₅(CH₂)₂Si(OCH₃)₃(トリデカフルオロクチルトリメトキシシラン、東芝シリコーン(株)製)を、実施例11ではCF₃(CF₂)₃(CH₂)₂SiCl₃(ノナフルオロヘキシルトリクロロシリラン、チッソ(株)製)を、実施例12ではCF₃(CH₂)₂Si(OCH₃)₃(トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、チッソ製)を、実施例13ではCF

$_{3}(\text{CH}_2)_{2}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、チッソ製)をそれぞれ用いた以外は、実施例1と同様にして撥水処理ガラスを得た。各種接触角等を表2にそれぞれ示す。表2に示すように、撥水処理後の初期接触角は80~107度、摩擦試験後の接触角は75~97度であり、耐摩耗性能の優れる撥水膜が得られた。

【0069】 [実施例14~18] 実施例1での撥水処理液の調合に用いた $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_{2}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、東芝シリコーン製)をアルキルシランに代えた以外は、実施例1と同様にして撥水および低摩擦抵抗ガラスを得た。この撥水および低摩擦抵抗膜処理液の組成を表4に示す。

【0070】これらの撥水および低摩擦抵抗ガラスについて、初期および摩擦試験後の接触角を測定した。また、摩耗係数測定器(新東科学製)に乾布を取り付けて、膜表面と乾布との間の摩擦係数を測定した。これらの測定結果を表5に示す。表5に示すように、撥水処理後の初期接触角と摩擦試験後の接触角の差が非常に小さく、ほとんど撥水性能の劣化が見られなかった。また、乾布との摩擦係数は、0.22~0.25であり、実施例1の様にフルオロアルキル基を有するオルガノシランで処理した場合の0.36、無処理の通常ガラスの0.42に比較して、摩擦係数の小さいガラスが得られた。摩擦試験後の摩擦係数は摩擦試験前とほとんど変化はなかった。

【0071】 [実施例19] 実施例1での撥水処理液の調合に用いた $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_{2}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、東芝シリコーン製)を【メトキシ(ポリエチレンオキシ)プロピル】トリメトキシシラン(チッソ株式会社製、含有率90%、分子量460~590、エチレンオキシド単位数6~9)に代えた以外は、実施例1と同様にして、水滴の転がり始める臨界傾斜角が低く、かつ、汚れが吸着あるいは付着しにくい機能性膜を得た。

【0072】上記機能性膜の接触角は、38度であった。また、水滴の転がりやすさの目安である臨界傾斜角は、得られた上記機能性膜処理ガラスサンプルを水平に配置し、その上に直径5mm水滴を置き、ガラス板を徐々に傾斜させて、水滴が転がり始めるときの水平からの傾斜角度を測定することによって求めたところ、4度であり、非常に水滴が転がりやすい表面が得られた。さらに、摩擦試験後の接触角は38度であり、摩擦試験後の臨界傾斜角は4度であって、摩擦試験前とほとんど同じ性能を維持していた。

【0073】 [比較例1] エタノール(ナカライトスク製)99gに、テトラエトキシシラン(信越シリコーン製)0.05g、濃塩酸(35重量%、関東化学製)1gを攪拌しながら添加し、シリカ膜処理液を得た。この

シリカ膜処理液の組成を表1に示す。

【0074】実施例1のシリカ膜処理液に代えて上記シリカ膜処理液を使用する以外は、実施例1と同様にして撥水処理ガラスを得て測定を行った。シリカ膜の厚み、各種接触角、表面粗さ等を表2にそれぞれ示す。表2に示すように、撥水剤塗布前のシリカ膜表面の接触角は29度、撥水処理後の初期接触角は105度、摩擦試験後の接触角は60度を示し、摩擦試験後の撥水性能が低下することがわかる。またシリカ膜の表面粗さは、 $R_a = 0.5\text{ nm}$ 、 $R_z = 6.2\text{ nm}$ であり、撥水処理後の膜表面の粗さは、 $R_a = 0.5\text{ nm}$ 、 $R_z = 6.0\text{ nm}$ であった。シリカ膜および撥水膜の R_z がともに5.0nmを超えており、膜の平滑性が劣っていることがわかる。

【0075】 [比較例2] エタノール(ナカライトスク製)95gに、テトラエトキシシラン(信越シリコーン製)4g、濃塩酸(35重量%、関東化学製)1gを攪拌しながら添加し、シリカ膜処理液を得た。このシリカ膜処理液の組成を表1に示す。

【0076】実施例1のシリカ膜処理液に代えて上記シリカ膜処理液を使用する以外は、実施例1と同様にして撥水処理ガラスを得て測定を行った。シリカ膜の厚み、各種接触角、表面粗さ等を表2にそれぞれ示す。表2に示すように、撥水剤塗布前のシリカ膜表面の接触角は25度、撥水処理後の初期接触角は110度、摩擦試験後の接触角は80度を示し、摩擦試験後の撥水性能が低下することがわかる。またシリカ膜の表面粗さは、 $R_a = 0.9\text{ nm}$ 、 $R_z = 8.8\text{ nm}$ であり、撥水処理後の膜表面の粗さは、 $R_a = 0.8\text{ nm}$ 、 $R_z = 9.0\text{ nm}$ であった。シリカ膜および撥水膜の R_a 、 R_z がともにそれぞれ0.5nmおよび5.0nmを超えており、膜の平滑性が劣っていることがわかる。また、得られた撥水膜にはムラが見られた。

【0077】 [比較例3] エタノール(ナカライトスク製)99.1gに、テトラエトキシシラン(信越シリコーン製)0.4g、0.1規定塩酸0.5gを攪拌しながら添加し、シリカ膜処理液を得た。このシリカ膜処理液の組成を表1に示す。

【0078】実施例1のシリカ膜処理液に代えて上記シリカ膜処理液を使用する以外は、実施例1と同様にして撥水処理ガラスを得て測定を行った。シリカ膜の厚み、各種接触角、表面粗さ等を表2にそれぞれ示す。表2に示すように、撥水剤塗布前のシリカ膜表面の接触角は24度、撥水処理後の初期接触角は110度、摩擦試験後の接触角は70度を示し、摩擦試験後の撥水性能が低下することがわかる。またシリカ膜の表面粗さは、 $R_a = 0.8\text{ nm}$ 、 $R_z = 11.0\text{ nm}$ であり、撥水処理後の膜表面の粗さは、 $R_a = 0.8\text{ nm}$ 、 $R_z = 10.5\text{ nm}$ であって、シリカ膜および撥水膜の表面粗さは、いずれも $R_a = 0.5\text{ nm}$ 、 $R_z = 5.0\text{ nm}$ を超えてお

り、膜表面の平滑性が劣った。

【0079】 [比較例4] エタノール(ナカライトスク製)89.6gに、テトラエトキシシラン(信越シリコーン製)0.4g、濃塩酸(35重量%、関東化学製)20gを攪拌しながら添加し、シリカ膜処理液を得た。このシリカ膜処理液の組成を表1に示す。

【0080】実施例1のシリカ膜処理液に代えて上記シリカ膜処理液を使用する以外は、実施例1と同様にして撥水処理ガラスを得て測定を行った。シリカ膜膜の厚み、各種接触角、表面粗さ等を表2にそれぞれ示す。表2に示すように、撥水剤塗布前のシリカ膜表面の接触角は32度、撥水処理後の初期接触角は107度、摩擦試験後の接触角は87度を示し、摩擦試験後の撥水性能が低下することがわかる。また、得られた膜には膜厚ムラが見られた。シリカ膜の表面粗さは、Ra=0.7nm、Rz=9.8nm、撥水処理後の膜表面の粗さは、Ra=0.7nm、Rz=8.9nmであり、いずれもRa=0.5nm、Rz=5.0nmを超えており、膜表面の平滑性が劣った。

【0081】 [比較例5] エタノール(ナカライトスク製)29.6gに、テトラエトキシシラン(信越シリコーン製)0.4g、塩酸メタノール溶液(10重量%、東京化成製)70gを攪拌しながら添加し、シリカ膜処理液を得た。このシリカ膜処理液の組成を表1に示す。

【0082】実施例1のシリカ膜処理液に代えて上記シリカ膜処理液を使用する以外は、実施例1と同様にして撥水処理ガラスを得て測定を行った。シリカ膜膜の厚み、各種接触角、表面粗さ等を表2にそれぞれ示す。表2に示すように、撥水剤塗布前のシリカ膜表面の接触角は30度、撥水処理後の初期接触角は108度、摩擦試験後の接触角は88度を示し、摩擦試験後の撥水性能が低下することがわかる。また、得られた膜には膜厚ムラが見られた。シリカ膜の表面粗さは、Ra=0.7nm、Rz=8.8nm、撥水処理後の膜表面の粗さは、Ra=0.7nm、Rz=7.8nmであり、いずれもRa=0.5nm、Rz=5.0nmを超えており、膜表面の平滑性が劣った。

【0083】 [比較例6] エタノール(ナカライトスク製)86.25gに、テトラエトキシシラン(信越シリコーン製)0.4g、濃塩酸(35重量%、関東化学製)1g、さらに、水12.35gを攪拌しながら添加し、シリカ膜処理液を得た。このシリカ膜処理液の組成を表1に示す。

【0084】実施例1のシリカ膜処理液に代えて上記シリカ膜処理液を使用する以外は、実施例1と同様にして撥水処理ガラスを得て測定を行った。シリカ膜膜の厚み、各種接触角、表面粗さ等を表2にそれぞれ示す。表2に示すように、撥水剤塗布前のシリカ膜表面の接触角は32度、撥水処理後の初期接触角は109度、摩擦試験後の接触角は86度を示し、摩擦試験後の撥水性能が

低下することがわかる。また、得られた膜には膜厚ムラが見られた。シリカ膜の表面粗さは、Ra=0.6nm、Rz=9.8nm、撥水処理後の膜表面の粗さは、Ra=0.7nm、Rz=10.8nmであり、いずれもRa=0.5nm、Rz=5.0nmを超えており、膜表面の平滑性が劣った。

【0085】 [比較例7] エタノール(ナカライトスク製)96gに、エチルシリケート(平均重合度約5)の加水分解物(平均分子量408.5、「HAS-1

10 0」、コルコート社製、シリカ分10重量%)4gを混合しシリカ膜処理液とした。このシリカ膜処理液の組成を表1に示す。このシリカ膜処理液を、洗浄したガラス基板(300×300mm)上に、湿度30%、室温下でフローコートして塗布、約1分で乾燥した。その後、基板を600℃で1時間焼成しシリカ膜を得た。なお上記焼成前のシリカ膜の硬度を鉛筆硬度で測定したところ、「B」の芯の鉛筆で膜を引っ搔くと膜は傷ついた。そして上記焼成後のシリカ膜は、「H」の芯の鉛筆で膜を引っ搔いても膜は傷つかなかった。

20 【0086】さらに、このシリカ膜被覆ガラスを純水中で10分間超音波洗浄を行い、乾燥した後、実施例1と同様にして、撥水処理し撥水ガラスを得た。表2に示すように、撥水剤塗布前のシリカ膜表面の接触角は2度、撥水処理後の初期接触角は106度、摩擦試験後の接触角は50度を示し、摩擦試験後の撥水性能が著しく低下することがわかる。またシリカ膜の表面粗さは、Ra=0.9nm、Rz=12.1nm、撥水処理後の膜表面の粗さは、Ra=0.8nm、Rz=10.3nmであり、ともにRa=0.5nm、Rz=5.0nmを超えており、膜表面の平滑性が劣った。

30 【0087】 [比較例8] 実施例15でのシリカ膜塗布工程を行わなかった以外は、実施例15と同様にして撥水および低摩擦抵抗ガラスを得た。各種接触角等を表5にそれぞれ示す。表5に示すように、撥水処理後の初期接触角は95度であり実施例15のガラスについての値と等しかったが、摩擦試験後の接触角は55度であり実施例15のガラスについての値(90度)に比して著しく低く、耐摩耗性能に劣る膜となった。また、摩擦試験後の摩擦係数は0.45であり、摩擦により低摩擦抵抗機能も失われた。

40 【0088】 [比較例9] 実施例19でのシリカ膜塗布工程を行わなかった以外は、実施例19と同様にして撥水および低摩擦抵抗ガラスガラスを得た。この機能性膜の接触角は、38度であり、臨界傾斜角は4度であり、ともに実施例19での測定値に等しかった。しかし、摩擦試験後の接触角は22度であり、臨界傾斜角は25度であって、接触角の減少および臨界傾斜角の増加が著しく、耐摩耗性が劣っていた。

【0089】

【表1】

	テトラアルコキジシラン	アルミニウムトリ ブトキシド	ジルコニウムテトラ ブトキシド	塩酸	水
	(SiO ₂ 換算)	(Al ₂ O ₃ 換算)	(ZrO ₂ 換算)		
	(重量%)	(重量%)	(重量%)	(規定)	(重量%)
<hr/>					
実施例 1	0.12	0	0	0.09	0.7
実施例 2	0.16	0	0	0.09	0.7
実施例 3	0.12	0	0	0.09	0.7
実施例 4	0.095	0.006	0	0.09	0.8
実施例 5	0.095	0	0.006	0.09	0.8
実施例 6	0.014	0	0	0.05	0.5
実施例 7	0.058	0	0	0.005	0.5
実施例 8	0.58	0	0	0.2	2.0
実施例 9	2.3	0	0	0.5	5.0
<hr/>					
比較例 1	0.003	0	0	0.09	0.7
比較例 2	4.3	0	0	0.09	0.6
比較例 3	0.12	0	0	0.0004	0.5
比較例 4	0.12	0	0	2.0	13.0
比較例 5	0.12	0	0	2.0	0.5
比較例 6	0.12	0	0	0.09	13.0
比較例 7	0.12	0	0	0.00003	0.3
<hr/>					

【0090】

【表2】

	シリカ系膜		撥水処理ガラス				外観
	膜厚 (nm)	接触角 (度)	表面粗さ (nm)/(nm)	初期	摩擦試験後	表面粗さ	
				Ra/Rz (度)	接触角 (度)	接触角 (度)	Ra/Rz (nm)/(nm)
<hr/>							
実施例 1	4.0	3.0	0.4/2.9	10.8	9.5	0.3/2.8	OK
実施例 2	4.0	3.1	0.3/2.8	10.8	9.7	0.3/2.7	OK
実施例 3	4.0	3.0	0.4/3.0	10.8	9.5	0.4/2.9	OK
実施例 4	4.0	3.1	0.4/3.3	10.6	10.4	0.4/3.0	OK
実施例 5	3.5	2.9	0.4/3.4	10.7	10.3	0.4/3.2	OK
実施例 6	1.5	2.8	0.4/3.2	10.6	9.3	0.4/3.0	OK
実施例 7	3.0	3.0	0.3/3.3	10.7	9.1	0.3/3.2	OK
実施例 8	1.00	2.8	0.3/2.8	10.8	9.8	0.3/2.7	OK
実施例 9	2.50	2.7	0.3/2.4	10.8	9.0	0.3/2.3	OK
実施例 10	4.0	3.0	0.4/2.9	10.7	9.7	0.3/2.8	OK
実施例 11	同上	同上	同上	10.1	9.0	0.3/2.8	OK
実施例 12	〃	〃	〃	9.5	8.8	0.3/2.8	OK
実施例 13	〃	〃	〃	8.0	7.5	0.3/2.8	OK
<hr/>							
比較例 1	5以下	2.9	0.5/6.2	10.5	6.0	0.5/6.0	OK
比較例 2	3.00	2.5	0.9/8.8	11.0	8.0	0.8/9.0	NG
比較例 3	4.5	2.4	0.8/11.0	11.0	7.0	0.8/10.5	OK
比較例 4	4.0	3.2	0.7/9.8	10.7	8.7	0.7/8.9	NG
比較例 5	4.0	3.0	0.7/8.8	10.8	8.8	0.7/7.8	NG

	25						26
比較例 6	4 0	3 2	0.6/9.8	1 0 9	8 6	0.7/10.8	N G
比較例 7	4 0	2	0.9/12.1	1 0 6	5 0	0.8/10.3	O K

【0091】

【表3】

	エタノール	テトラエトキシラン	濃塩酸
	(g)	(g)	(g)
実施例 6	99.5	0.05	0.5
実施例 7	99.3	0.2	0.05
実施例 8	96.0	2.0	2.0
実施例 9	87.0	8.0	5.0

【0092】

【表4】

	アルキルシラン	0.1N-塩酸	エタノール	
	(g)	(g)	(g)	
実施例 1 4	n-オクタエシルトリメトキシラン	1	1	9.8
実施例 1 5	n-ト-テチルトリメトキシラン	1	1	9.8
実施例 1 6	n-オクチルトリエトキシラン	1	1	9.8
実施例 1 7	n-ヘンチルトリエトキシラン	1	1	9.8
実施例 1 8	トリメチルエトキシラン	1	1	9.8

【0093】

【表5】

	初期接触角 (度)	初期摩擦係数	摩擦試験後接触角 (度)	摩擦試験後摩擦係数
実施例 1 4	9.5	0.23	9.4	0.24
実施例 1 5	9.0	0.22	9.0	0.23
比較例 8	9.5	0.23	5.5	0.45
実施例 1 6	8.8	0.24	8.7	0.22
実施例 1 7	8.0	0.25	7.8	0.23
実施例 1 8	6.0	0.25	6.0	0.25

【0094】

【発明の効果】以上に説明したように本発明によれば、
低濃度のシリコンアルコキシドと高濃度の揮発性の酸からなるアルコール溶液を基材に塗布し、常温で乾燥することにより、緻密で強固なシリカ膜が被覆された物品が

得られる。またさらに、このシリカ膜を下地膜とし、これに加水分解可能な基と機能性官能基を有するオルガノシランを塗布することにより、常温における処理で、耐久性に優れる機能性被覆物品が得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 砂田 貴

大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本
板硝子株式会社内

(72)発明者 小林 浩明

大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本
板硝子株式会社内

(72)発明者 山本 博章
大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本
板硝子株式会社内

(72)発明者 小川 永史
大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本
板硝子株式会社内